

Contribution 3.2

Les Eléments Traces Métalliques naturels sont ils un facteur limitant pour l'épandage agricole sur les sols du Piton de la Fournaise ?

E. Doelsch, G. Moussard, C. Chevassus-Rosset, H. Saint Macary,
V. Famin, G. Lebeau, I. Basile-Doelsch

CIRAD

1. Introduction

L'augmentation de la population réunionnaise s'accompagne tout naturellement d'une forte augmentation de la production de déchets et de l'utilisation des ressources telles que l'eau. L'assainissement des eaux usées à La Réunion, sous-dimensionné ou inexistant, est amené à se développer rapidement. Au cours des prochaines années, la production de boues d'épuration devrait augmenter très fortement. Le problème de la gestion de ces déchets organiques deviendra alors prégnant. Parmi les solutions de gestion, le recyclage agricole permet, grâce au pouvoir épurateur des sols, la valorisation de déchets organiques d'origines variées : agricole (lisiers, fumiers, fientes), agro-industrielle (vinasses) et urbaine (boues de station d'épuration).

La pratique de l'épandage agricole des boues d'épuration bénéficie en France d'un cadre réglementaire rigoureux (décret du 8 décembre 1997 et son arrêté du 8 janvier 1998, pris en application de la loi sur l'eau du 3 janvier 1992) dont l'un des principes est la protection contre les risques de contamination du sol et des milieux (écosystèmes, agrosystèmes, eaux continentales). Ainsi, pour limiter le risque lié aux éléments traces métalliques (ETM), l'épandage est interdit dans le cas de boues d'épuration trop chargées en ETM ou sur des sols déjà riches.

Les ETM sont des éléments chimiques présents à la surface de la terre à des concentrations inférieures à 0,1%. La plupart d'entre eux présentent la double propriété d'être à la fois des oligo-éléments et des éléments toxiques. Autrement dit, ces éléments sont indispensables aux processus vitaux mais peuvent devenir rapidement toxiques dès que leur concentration dans l'organisme dépasse un seuil, variable en fonction de la nature de l'élément et du tissu de l'organisme considéré (ex : arsenic, cadmium, plomb, ...)

A La Réunion, la connaissance des concentrations en ETM des sols et de certains déchets organiques est relativement récente (Doelsch, 2003) :

- en ce qui concerne les boues d'épuration, nous avons montré que les concentrations en ETM sont relativement faibles et significativement inférieures aux valeurs réglementaires (Doelsch, 2004; Doelsch et al., 2006a) ;
- pour les sols de La Réunion, la situation est différente (Doelsch et al., 2006b; Doelsch et al., 2006c). Ainsi, comme le montre le tableau 1, les concentrations moyennes en

chrome (Cr) et nickel (Ni) déterminées pour certains sols de La Réunion sont souvent supérieures aux valeurs seuils fixées par l'arrêté du 8 janvier 1998 (arrêté fixant les prescriptions techniques applicables aux épandages de boues urbaines sur les sols agricoles).

Tableau 1 : comparaison de la concentration moyenne en ETM (mg.kg^{-1}) des sols de La Réunion avec les valeurs seuils réglementaires.

	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Zn
Valeurs seuils (réglementation)	2	150	100	1	50	300
Moyenne sols Réunion (N=192)	0,25	340	69	0,20	247	154
Échantillons > valeur seuil	1%	1%	72%	21%	86%	2%

Cependant, des possibilités de dérogation sont mentionnées dans la réglementation pour des dépassements de seuils en ETM dans les sols. Ainsi l'article 11 de l'arrêté du 8 janvier 1998 précise : « Des dérogations [...aux valeurs limites prévues...] peuvent toutefois être accordées par le préfet sur la base d'études du milieu concerné montrant que les éléments traces métalliques des sols ne sont ni mobiles, ni biodisponibles ».

La mise en œuvre d'une demande de dérogation n'étant pas explicité par les textes réglementaires, ce travail s'est appuyé sur le guide technique édité par l'ADEME et l'APCA : «*Dérogations relatives à la réglementation sur l'épandage des boues de stations d'épuration. Comment formuler une demande pour les sols à teneurs naturelles élevées en éléments traces métalliques ?* » (ADEME, 2005) qui propose une démarche scientifique applicable à cette problématique.

Après avoir rappelé les détails de cette démarche, nous présenterons dans cette synthèse, les résultats obtenus à partir des échantillons de sols cultivés prélevés sur les flancs du Piton de la Fournaise. Cette étude est ainsi une continuation des travaux publiés récemment et intitulés "Evaluation de la mobilité et de la phytodisponibilité des éléments traces métalliques des sols - Etude réalisée sur les sols de la Communauté Intercommunale Réunion Est (CIREST), en perspective d'une demande de dérogation à la réglementation sur l'épandage des boues de stations d'épuration" (Collin et Doelsch, 2008 ; Collin and Doelsch, In press).

2. Démarche pour une étude de dérogation

Le guide technique propose :

- Une méthodologie détaillée s'articulant autour de trois axes :
 - la démonstration de l'origine naturelle, géologique ou pédogénétique des teneurs en ETM mesurés
 - la mobilité du ou des éléments traces concernés
 - l'étude de la biodisponibilité et du transfert possible des ETM dans les plantes
- Un inventaire des méthodes expérimentales et analytiques utilisables pour étayer chaque axe

La démarche à suivre pour mener une étude de dérogation est illustrée sur la figure 1. Avant d'étudier la mobilité et la phytodisponibilité, il est nécessaire d'avoir démontré l'origine naturelle des ETM dans les sols. Si les ETM sont mobiles ou phytodisponibles, la dérogation ne peut être accordée.

Si teneurs ETM > valeurs seuils et pH > 5 :

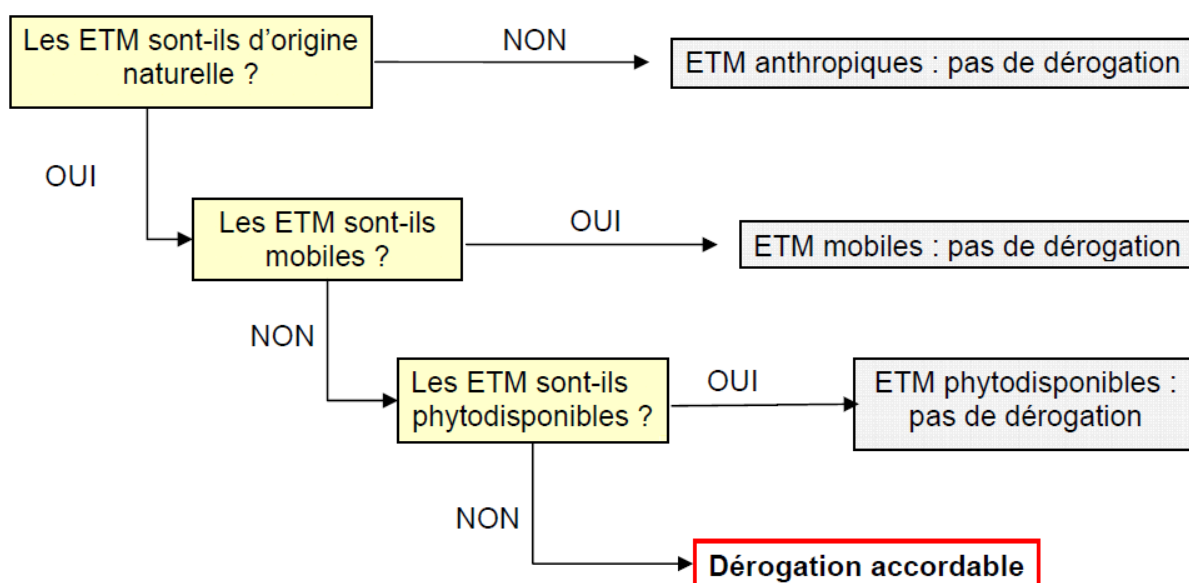


Figure 1 : logigramme de décision (Guide Dérogations ETM, ADEME, APCA)

3. Matériaux et méthodes

3.1 Les sols

Pour constituer notre zone d'échantillonnage finale, nous n'avons conservés que les zones agricoles cultivées en canne à sucre qui n'avaient pas été échantillonnées au cours des travaux portant sur la CIREST et qui sont situés sur les flancs du Piton de la Fournaise. Nous avons choisi les lieux d'échantillonnage de manière à couvrir d'une manière homogène le territoire (Figure 2). Ainsi, 34 échantillons de sols ont été échantillonnés.

Afin d'éviter toute contamination des échantillons, les outils employés dans le cadre de cette étude étaient soit en inox (gouge) soit en plastique. Tous les flacons et ustensiles destinés à manipuler le sol, contenir la solution d'extraction, la suspension de sol et les filtrats, ont été lavés à l'acide nitrique 0,1 mol.L⁻¹.

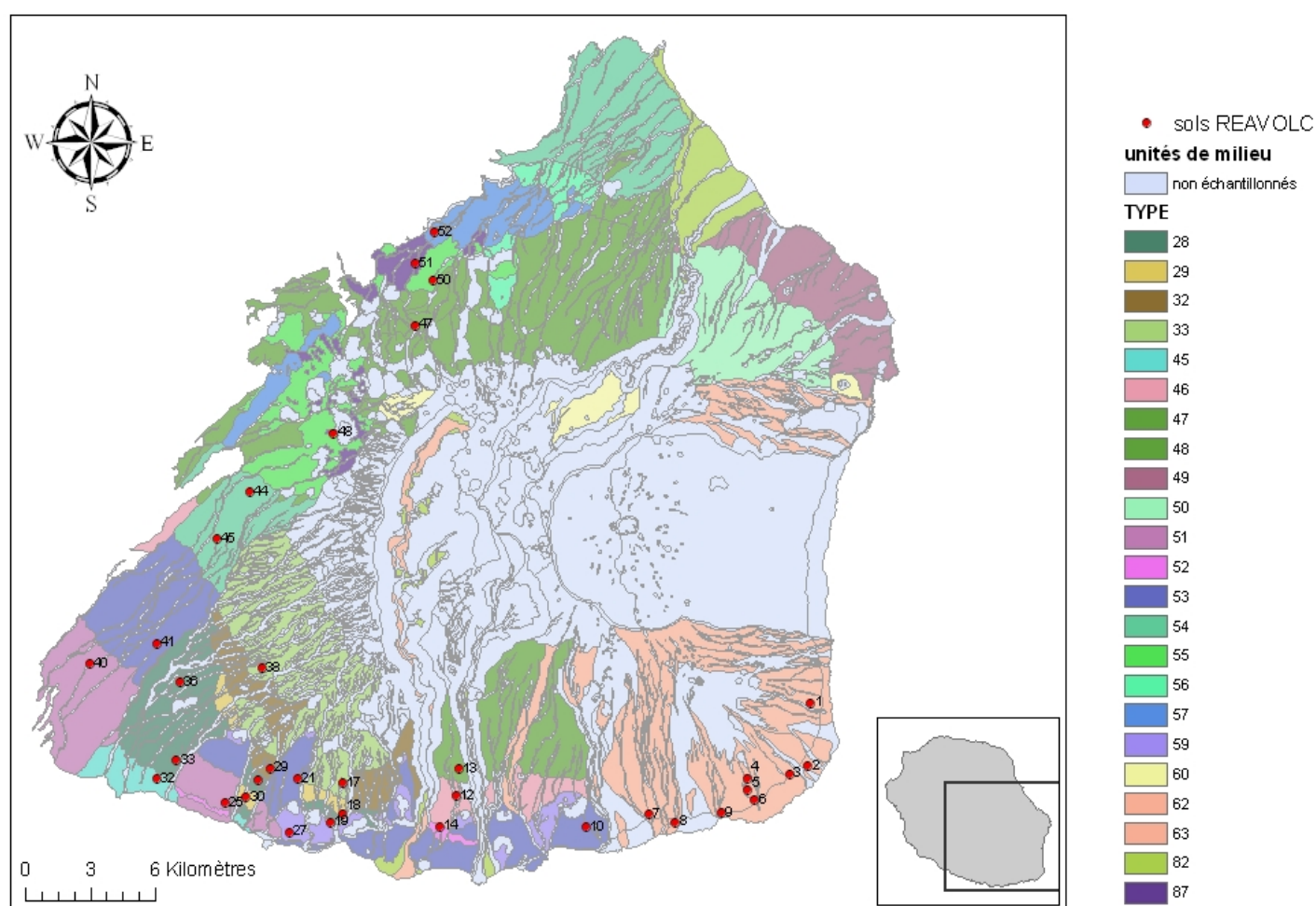


Figure : répartition des points d'échantillonnage

3.2 Analyses physico-chimiques et teneurs totales en ETM

Une fois prélevés, les sols sont conservés à une température de 4° C et subissent une première série de caractérisations au Laboratoire de Biologie et Géochimie des Sols du CIRAD (Réunion). Il s'agit notamment de la détermination de l'humidité et des valeurs de pH(H₂O). Après conditionnement, les échantillons sont envoyés au laboratoire d'analyses du CIRAD à Montpellier (laboratoire certifié ISO 9002 par l'Afaq) pour la détermination des concentrations en ETM (Cr, Cu, Ni et Zn). L'humidité des sols (TH) est déterminée après passage dans une étuve à 105°C pendant 24h. Le pH(H₂O) a été mesuré dans une solution avec un rapport sol/solution=1/5. La mesure du pH a été effectuée avec une électrode combinée Schott blue line 23 pH à électrolyte gélifiée (multimètre VWR).

L'étape préalable au dosage des ETM réside dans la mise en solution des échantillons. La mise en solution est réalisée par attaque acide selon la norme NF X31-147 (1996). Le dosage des teneurs est effectué par ICP OES (Inducted Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy). Des échantillons références certifiés sont analysés de la même façon à raison de 1 pour 20 échantillons au minimum. Les résultats sont ainsi estimés à $\pm 10\%$.

3.3 La mobilité des ETM : essai de lixiviation

Plusieurs méthodes expérimentales existent pour évaluer la mobilité des éléments traces métalliques. Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé la méthode prescrite dans le guide technique Dérogation ETM : un essai de lixiviation référencée sous la norme NF ISO 21268. Un échantillon de sol frais, mis en contact avec le lixiviant (eau additionnée de CaCl₂ à 0,001 mol.L⁻¹) est mis sous agitation pendant 24 heures à 10 tours.min⁻¹. Le rapport liquide/solide est de 10 L.kg⁻¹ de matière sèche. Le résidu solide est ensuite séparé par centrifugation (2500g pendant 20 min) puis par filtration en utilisant un filtre à membrane (Minisart, PES) de 0,45 µm. Nous avons ajouté 1% de HNO₃ afin de conserver l'échantillon, conditionné dans des flacons en polyéthylène de 50 ml, et conservé avant analyses à 4°C. L'essai de lixiviation a été effectué sur les 34 échantillons de sol, avec 3 répétitions par échantillons. Un essai à blanc a été réalisé pour chaque série de manipulation afin de contrôler la manière dont l'ensemble du mode opératoire est appliqué. Les échantillons ont été analysés au CEREGE par ICP MS. Les limites de détection en µg.L⁻¹ sont les suivantes : Cr : 0,2 ; Cu : 1 ; Ni : 0,5 ; Zn : 30.

3.4 La phytodisponibilité des ETM : essai d'extraction chimique

Pour estimer la phytodisponibilité des ETM, il existe différentes méthodes chimiques utilisant des solutions salines ou de chélatants. La méthode conseillée par le guide Dérogation ETM est une méthode d'extraction au nitrate d'ammonium (normalisation en cours). Les échantillons de sol sont séchés à l'air libre et tamisés à 2mm selon la norme NF ISO 11464. La prise d'essai de 20 g de terre, ajoutée à 50 ml de la solution NH₄NO₃ à 1 mol.L⁻¹ est agitée pendant 2 heures à 30 tours/min. Le résidu solide est ensuite séparé par centrifugation (1000 g pendant 15 min) puis par filtration en utilisant un filtre à membrane (Minisart, PES) de 0,22 µm. Nous avons ajouté 1% de HNO₃ afin de conserver l'échantillon, conditionné dans des flacons en polyéthylène de 50 ml, et conservé avant analyses à 4°C. L'essai de lixiviation a été effectué sur les 34 échantillons de sol, à raison de 3 répliques par échantillon. Un essai à blanc a été réalisé pour chaque série de manipulation afin de contrôler la manière dont l'ensemble du mode opératoire est appliqué. Les échantillons sont analysés à l'ICP OES au laboratoire du CIRAD de Montpellier. Les limites de détection sont les suivantes en µg.L⁻¹: Cr : 0,7 ; Ni : 0,6 ; Cu : 0,5.

3. Résultats

3.1 Concentrations totales en ETM dans les sols

Le Tableau 1 présente de manière synthétique les caractéristiques de chacune des variables analytiques à l'aide des paramètres suivants : minimum, médiane, moyenne et maximum.

Tableau 1 : caractéristiques de la population totale des sols (concentrations exprimées en mg.kg^{-1} MS).

	pH	Cr	Cu	Ni	Zn
<i>N</i>	34	34	34	34	34
<i>Minimum</i>	4,5	209	43	115	94
<i>Moyenne</i>	5,59	438	94	425	154
<i>Médiane</i>	5,6	411	94,5	276	152
<i>Maximum</i>	6,96	946	151,2	1283	267
<i>Valeurs seuils (réglementation)</i>	<5	100	1	50	300
<i>nb échantillons > seuil</i>	6	34	14	34	0
<i>% échantillons > valeur seuil</i>	18%	100%	41%	100%	0%

Le pH des sols est de manière générale plutôt acide (moyenne = 5,59). Six sols présentent des pH fortement acides ($\text{pH} < 5$) pour lesquels l'épandage des boues d'épuration est interdit. La gamme des concentrations est large avec par exemple pour Ni, minimum=115 mg.kg^{-1} et maximum= 1283 mg.kg^{-1} .

En ce qui concerne les aspects réglementaires, la totalité des sols échantillonnés ($N=34$) présentent des concentrations en Cr et Ni supérieures aux valeurs seuils fixées par la réglementation.

Nous pouvons comparer les valeurs trouvées au cours de cette étude avec les concentrations déterminées lors des précédentes campagnes d'échantillonnage des sols du Piton de La Fournaise (sols de la CIREST, Doelsch et al., 2006d ; Collin and Doelsch, In press).

Tableau 2 : caractéristiques des populations des sols CIREST et ceux échantillonnés pour cette étude (concentrations exprimées en mg.kg^{-1} MS).

	pH	Cr	Cu	Ni	Zn
<i>N</i>	64	64	64	64	64
<i>Minimum</i>	4,42	226	18	45,6	50
<i>Moyenne</i>	5,48	515	89,7	355	133
<i>Médiane</i>	5,50	485	88,8	287	130
<i>Maximum</i>	6,81	1108	138	1038	249
<i>N</i>	34	34	34	34	34
<i>Minimum</i>	4,5	209	43	115	94
<i>Moyenne</i>	5,59	438	94	425	154
<i>Médiane</i>	5,6	411	94,5	276	152
<i>Maximum</i>	6,96	946	151,2	1283	267

Le Tableau 2 permet de montrer que les deux populations de sols sont identiques en terme de concentrations. Ainsi, il n'y a pas de différences de teneurs entre les sols des flancs Nord ou Sud du Piton de la Fournaise.

Sur les figures 4 et 5 sont reproduits les concentrations en Cr, Ni, Cu et Zn des sols qui ont été échantillonnés lors de plusieurs campagnes d'échantillonnages. Les sols développés sur matériaux issus du Piton des Neiges et certains sols développés sur matériaux issus du Piton de la Fournaise ont été analysés dans le cadre de l'inventaire des teneurs en ETM des sols de La Réunion (Doelsch et al. 2006) et de l'étude conduite à l'échelle de la CIREST (Collin et Doelsch, 2008, figure 3). Il s'agit respectivement des figurés bleus et rouges. Les figurés verts correspondent aux sols de cette étude (REAVOLC).

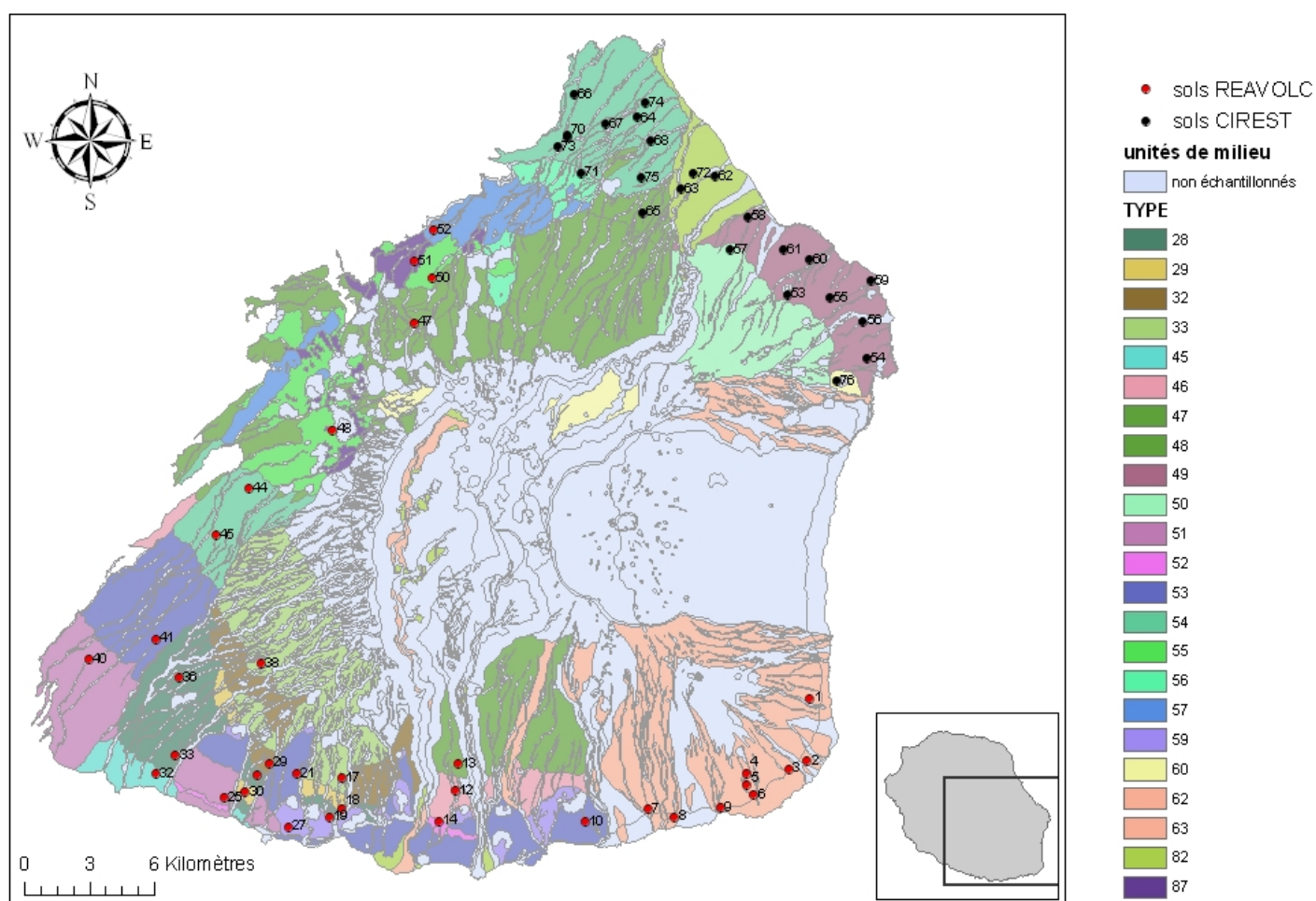


Figure 3 : répartition des points d'échantillonnage REAVOLC et CIREST

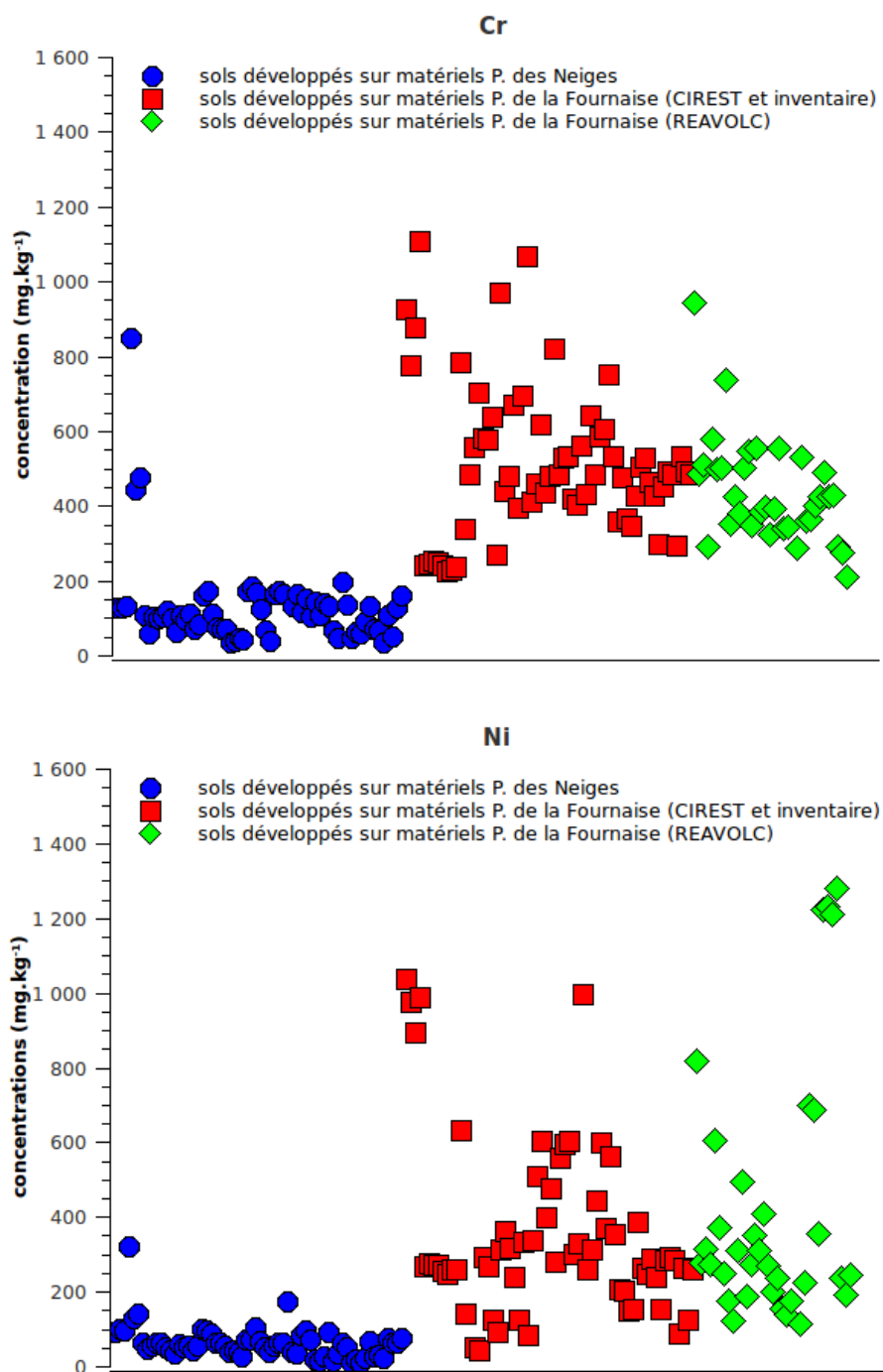


Figure 4 : concentrations en Cr et Ni des sols répartis en fonction de leur origine.

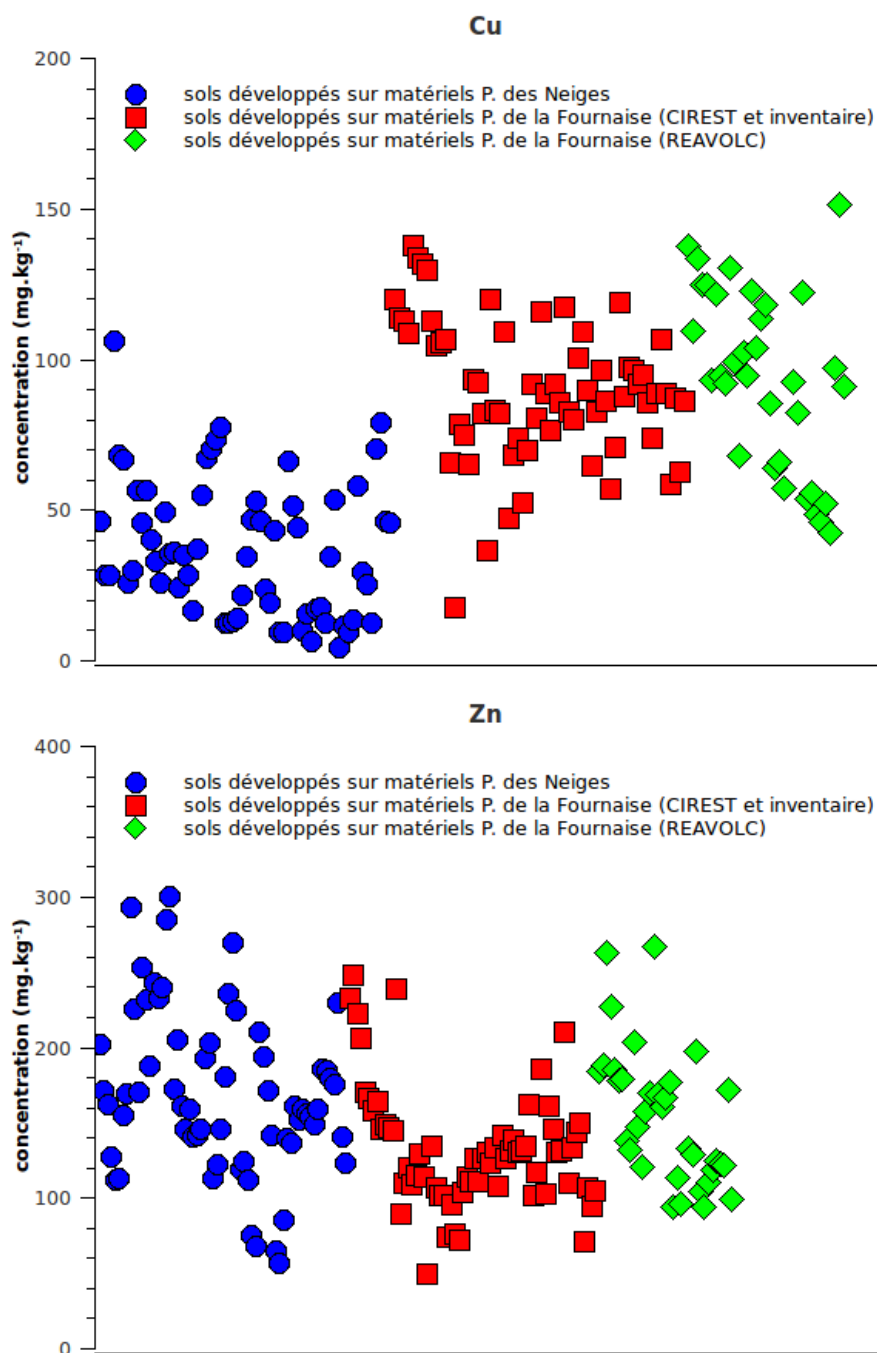


Figure 5 : concentrations en Cu et Zn des sols répartis en fonction de leur origine.

Ces deux figures font ressortir deux sous-populations qui sont caractérisées par des concentrations en Ni, Cr, Cu différentes :

- Les sols avec les concentrations en Cr, Cu, Ni les plus faibles correspondent aux sols développés sur des matériaux du Piton des Neiges ;
- Les sols issus de matériaux du Piton de la Fournaise sont caractérisés par les teneurs en Cr, Cu et Ni les plus fortes.

Pour les concentrations en Zn, nous observons le comportement inverse, la médiane des concentrations est plus élevée pour la population “Piton des Neiges” que pour le groupe “Piton de la Fournaise”.

Les teneurs en ETM des sols semblent donc fortement influencées par la nature du matériau parental. Pour confirmer cette hypothèse, Doelsch et al., (2006c) ont comparé les teneurs en ETM des sols aux teneurs des roches volcaniques sur lesquels les sols se sont formés (figure 5). Cette comparaison nous montre que (i) les fortes concentrations des sols en Cr, Cu, Ni formés sur le Piton de la Fournaise sont comparables aux concentrations mesurées dans les laves issues de la série d'océanites (OS) du Piton de la Fournaise, et (ii) la gamme des concentrations en Cr, Cu, Ni des sols développés sur le Piton des Neiges est corrélée avec les concentrations en Cr, Cu, Ni des laves du Piton des Neiges DS. Nous observons également une corrélation entre les concentrations en Zn du sol et des roches mères.

Ces observations permettent de confirmer, l'origine naturelle des fortes teneurs en ETM (Cr, Ni, Cu, Zn) mesurées dans les sols. Ces ETM présents dans les sols sont principalement issus de l'héritage des roches mères altérées et les concentrations élevées correspondent au fond pédogéochimique naturel.

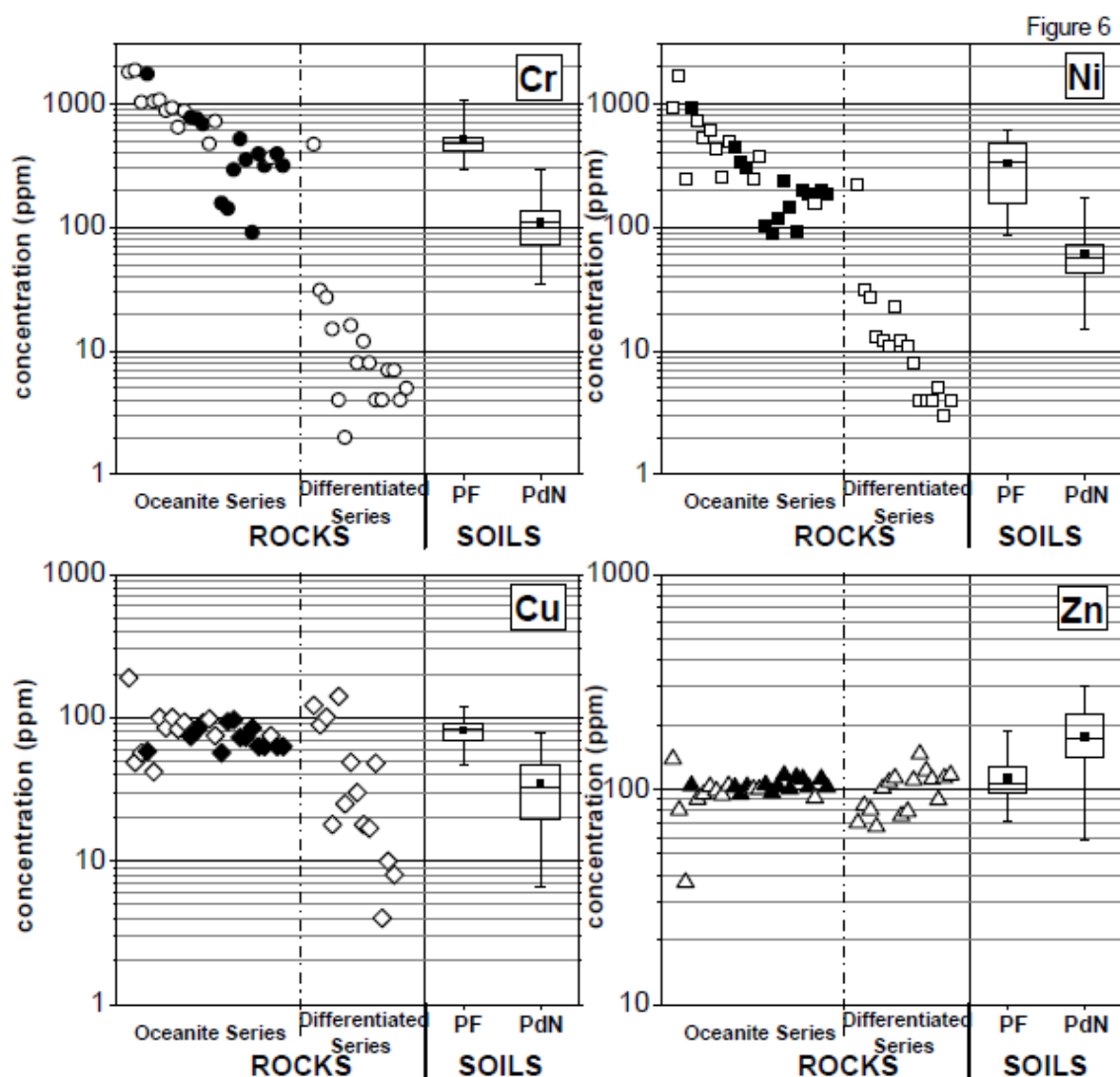


Figure 5 : concentrations en ETM dans les laves de la série Océanite (OS) (symbole ouvert: Piton des Neiges, symbole plein : Piton de la Fournaise) et de la série différenciée (symbole ouvert : Piton des Neiges) sur la partie gauche du graph. Concentrations en ETM des sols développés sur matériaux issus du Piton de la Fournaise (PF) et du Piton des Neiges (PdN) sur la partie droite du graphe (Doelsch et al., 2006c).

3.2 Mobilité des ETM

La mobilité d'un élément est son aptitude à passer dans les compartiments du sol où il est de moins en moins énergiquement retenu, le compartiment ultime étant représenté par la phase liquide. Les changements de compartiment se font en permanence à des vitesses variables et sont dépendants des conditions du milieu (variation du pH, aération, température, conditions d'oxydoréduction, environnement chimique, hydratation...). Les variations du milieu, induites par l'homme ou naturelles, modifient en permanence la distribution des ETM entre les phases constitutives du sol.

Etant donné que la dérogation à l'épandage des boues d'épuration ne peut porter que sur Cr, Cu et Ni, nous ne présenterons les résultats de la mobilité et de la phyto-disponibilité que pour ces 3 éléments.

Le Tableau 3 présente de manière synthétique les teneurs en Cr, Cu, Ni mesurées dans les éluats obtenus des 34 échantillons. De nombreux échantillons pour Cr et Cu sont caractérisés par des concentrations inférieures à la limite de détection analytique. Nous avons supprimé ces valeurs de l'analyse statistique, ce qui explique que le nombre d'observations (N Actifs) soit inférieur à 34. Les concentrations mesurées dans les blancs sont inférieures à la limite de détection analytique ce qui signifie qu'il n'y a pas eu de contaminations des échantillons (données non présentées). La reproductibilité des lixiviations est bonne puisque le coefficient de variation (rapport entre l'écart type et la moyenne) est inférieur à 10% (à l'exception d'un seul échantillon pour Ni).

Nous pouvons ainsi comparer les valeurs de mobilité mesurées dans les sols aux valeurs de références précisées dans le guide technique « dérogation ETM ». Le dépassement de ces « seuils d'investigation » traduit une mobilité trop importante des ETM et ferme a priori la porte à une dérogation.

	Cr	Cu	Ni	Tableau 3 : teneurs mesurées dans les éluats de l'essai de lixiviation n (exprimées en $\mu\text{g.L}^{-1}$).
N	0	14	34	
Moyenne	<0,2	2,55	13,69	
Médiane	<0,2	2,41	4,87	
Seuil d'investigation	2	20	20	
Nbre échantillons > seuil	0	0	7	

Les teneurs mesurées pour évaluer la mobilité du Cr et du Cu sont faibles, aucun échantillon ne présente une mobilité supérieure aux seuils d'investigation. Sept échantillons présentent une mobilité du Ni supérieure à la valeur de référence.

Pour 3 échantillons de sol, ces dépassements des seuils d'investigation sont faibles (environ $21 \mu\text{g.L}^{-1}$). Par contre, pour les 4 échantillons suivants, ces dépassements sont élevés :

RMG 13 REA (UM 48)	Ni=43 $\mu\text{g.L}^{-1}$
RMG 18 REA (UM 29)	Ni=62 $\mu\text{g.L}^{-1}$
RMG 33 REA (UM28)	Ni=113 $\mu\text{g.L}^{-1}$
RMG 36 REA (UM 28)	Ni=44 $\mu\text{g.L}^{-1}$

A priori pour ces 4 échantillons, la mobilité du Ni est trop élevée pour qu'une dérogation puisse être accordée. Il serait judicieux de multiplier pour ces unités de milieu les prélèvements afin de confirmer ou non les tendances observées.

3.3 Phytodisponibilité des ETM

La biodisponibilité d'un élément est son aptitude à être transféré d'un compartiment quelconque du sol dans un organisme vivant. La phytodisponibilité représente la quantité d'ETM qui peut être transférée dans la plante durant son développement.

Pour estimer la phytodisponibilité des ETM, l'extraction chimique au nitrate d'ammonium a été réalisée sur les 34 sols échantillonnés. Le tableau 4 présente de manière synthétique les teneurs en ETM mesurées. Les concentrations mesurées dans les blancs sont inférieures à la limite de détection analytique, excepté pour le zinc pour lequel la moyenne des concentrations des blancs est de 0,01mg.kg⁻¹. Il n'y a donc pas eu de contaminations pendant les manipulations. La reproductibilité des extractions est généralement bonne puisque le coefficient de variation (rapport entre l'écart type et la moyenne) est inférieur à 20% pour la majorité des échantillons. Nous avons reporté dans le Tableau4 les seuils provisoires d'investigation proposés dans le guide technique « Dérogation ETM » pour évaluer la phytodisponibilité des ETM.

Tableau 4 : Teneurs mesurées dans les éluats de l'essai d'extraction chimique au nitrate

	Cr	Cu	Ni
N	17	34	36
Moyenne	0,005	0,030	0,348
Médiane	0,004	0,019	0,219
Seuil d'investigation	-	1	1,5
Nbre échantillons > seuil	0	0	1

d'ammonium (exprimées en mg.kg⁻¹)

Les teneurs mesurées pour évaluer la phytodisponibilité du Cr et du Cu sont faibles, aucun échantillon ne présente de valeur supérieure aux seuils d'investigation. Un échantillon présente une mobilité du Ni supérieure à la valeur de référence. Il s'agit de l'échantillon RMG 33 REA (UM28) avec Ni=1,8 mg.kg⁻¹ pour lequel nous avons précédemment décrit une mobilité du Ni élevée.

4. Conclusion

Afin d'éviter la contamination du milieu, l'arrêté du 8 janvier 1998 concernant l'épandage agricole des boues urbaines prévoit des valeurs seuils pour les éléments traces métalliques dans les sols soumis à épandage. Néanmoins, la législation prévoit que des dérogations aux valeurs seuils puissent être accordées par le préfet sur la base d'études du milieu concerné montrant que les ETM des sols sont ni mobiles ni biodisponibles.

L'étude a été réalisée sur des sols agricoles du flanc sud du Piton de La Fournaise. Nous avons échantillonné 34 sols. Les sols échantillonnés sont acides (100 % des sols ont un $\text{pH} < 7$). L'épandage serait interdit ($\text{pH} < 5$) sur 18 % des parcelles échantillonnées, et les boues seraient nécessairement chaulées avant épandage pour 59 % des parcelles ($5 \leq \text{pH} \leq 6$).

Les sols sont particulièrement riches en Cr, Cu, Ni et Zn empêchant, selon la réglementation en vigueur, l'épandage agricole des boues de stations d'épuration. En effet, 100 % des sols étudiés présentent des teneurs en Ni et Cr supérieures à la valeur seuil fixée par l'arrêté du 8 janvier 1998. Nous avons montré que les concentrations en ETM des sols sont corrélées avec les compositions des roches mères. Ainsi, les fortes concentrations en Cr, Ni et Cu des sols étudiés ont une origine naturelle.

Pour étudier la mobilité et la phytodisponibilité, nous avons réalisé deux expérimentations en laboratoire en respectant des méthodes de référence. Les quantités de Cr, Cu extraites par l'essai de lixiviation sont inférieures aux seuils d'investigation présentés dans le guide technique « Dérogations ETM ». Sept échantillons dépassent le seuil d'investigation pour le nickel, ce dépassement pouvant être élevé, notamment pour les sols échantillonnés au niveau de l'unité de milieu 28.

Les quantités de Cr, Cu et Ni extraites du sol par l'extraction chimique sont faibles et inférieures aux seuils d'investigation proposés par le guide technique « Dérogation ETM ». Ainsi, la phytodisponibilité de Cr, Cu et Ni est faible, à l'exception d'un sol de l'unité de milieu 28. Nous pouvons donc conclure que le Cr, Cu et Ni présents dans les sols de la Réunion sont peu phytodisponibles.

Nous avons étudié et vérifié dans cette étude les trois conditions nécessaires pour obtenir une dérogation aux valeurs seuil du chrome, du nickel et du cuivre : (i) l'origine naturelle de ces éléments dans les sols ; (ii) Cr, Cu et Ni sont peu mobiles et (iii) Cr, Cu et Ni sont peu phytodisponibles. Ainsi, d'un point de vue scientifique, une demande de dérogation à la réglementation sur l'épandage des boues de stations d'épuration serait recevable, mais il conviendrait d'exclure de cette demande de dérogation 3 unités de milieu qui présentent certains dépassements des seuils d'investigation : UM 28, UM 29 et UM 48.

Bibliographie

Collin et Doelsch, 2008. Evaluation de la mobilité et de la phytodisponibilité des éléments traces métalliques des sols. Saint Denis, France, CIRAD-OLE-DAF, 62 p.

Collin and Doelsch, In press. Impact of high natural soilborne heavy metal concentrations on the mobility and phytoavailability of these elements for sugarcane. *Geoderma*

Doelsch, E. et al., 2006a. New Combination of EXAFS Spectroscopy and Density Fractionation for the Speciation of Chromium within an Andosol. *Environ. Sci. Technol.*, 40(24): 7602-7608.

Doelsch, E., Deroche, B. and Van de Kerchove, V., 2006b. Impact of sewage sludge spreading on heavy metal speciation in tropical soils (Reunion, Indian Ocean). *Chemosphere*, 65(2): 286-293.

Doelsch, E., Moussard, G. and Saint Macary, H., 2008. Fractionation of tropical soilborne heavy metals--Comparison of two sequential extraction procedures. *Geoderma*, 143(1-2): 168-179.

Doelsch, E., Saint Macary, H. and Van de Kerchove, V., 2006c. Sources of very high heavy metal content in soils of volcanic island (La Reunion). *Journal of Geochemical Exploration*, 88(1-3): 194-197.

Doelsch, E., Van de Kerchove, V. and Saint Macary, H., 2006d. Heavy metal content in soils of Reunion (Indian Ocean). *Geoderma*, 134(1-2): 119-134.